우리나라 토양수은 농도의 장기적 추세 및 공간적 분포 특성에 대한 고찰

A Review for the Long-Term Trend and Spatial Distribution of Soil Mercury Concentration in South Korea

김평래¹ · 김대영² · 한영지^{3,*}

Pyeong-Rae Kim¹ · Dae-Young Kim² · Young-Ji Han^{3,*}

¹국립산림과학원 산림보전연구부 도시숲연구센터

²강원대학교 환경학과

³강원대학교 농업생명과학대학 환경융합학부

¹Urban forests research center, Forest conservation department, National Institute for Forest Science

²Department of Environmental Science, Kangwon National University

³Department of Environmental Science, College of Agricultural Life Science, Kangwon National University

(Received January 24, 2019; Revised March 21, 2019; Accepted March 27, 2019)

Abstract : Soil mercury (Hg) concentrations have been measured in soil monitoring network and soil pollution investigation in Korea since 1997; however, extensive data analysis has not been conducted to identify the long-term trends and/or spatial distributions. This study shows the long-term and spatial trends of soil Hg by land use and by depth as well as the yearly averaged concentrations. Hg concentration found in some of industrial, railroad-related, mining, and waste treatment areas exceeded the soil quality standard for Region 1, but not for Region 3. Hg in topsoil showed higher concentration than in deep soil when there was a clear ground pollution source while the Hg in deep soil was higher than that in topsoil for groundwater pollution area. The soil Hg did not show similar spatial distribution every year, but the Hg near the Seokpo smelter has been steadily high. The number of samples having the soil Hg below the detection limit was more than 50% of the total, and the frequency of non-detectable samples was significantly different for each local government. Therefore, the analytical method and the relevant strict guidelines for quality assurance and quality control should be provided to all measurement institutions.

Key Words : Mercury, Soil Monitoring Network, Soil Pollution Investigation, Long-term Trend, Spatial Distribution

요약 : 수은은 인체 및 생태 독성이 큰 오염물질로서, 다중 환경매체를 활발히 순환하는 특징을 지니고 있다. 우리나라는 1997년부터 토양측정망과 토양오염실태조사를 통해 전국의 토양수은 농도를 측정하고 있으나, 아직까지 토양수은 농도에 대한 장기적 추세 및 공간분포 특성에 대한 광범위한 자료 분석은 이루어지지 않았다. 본 논문에서는 1997년부터 현재까지의 토양수은농도의 연평균값을 제시하는 것은 물론, 토지 이용도와 토양 깊이에 따른 수은의 장기적 추세 및 공간적 분포를 파악하였다. 두 측정조사에서 보고된 토양수은의 연평균 농도범위는 $0.0196 \sim 0.0909 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 로 나타났다. 1지역 토양오염우려 기준을 초과하는 지점은 대부분 공장용지와 철도용지, 그리고 광산인근 지역과 폐기물 처리지역으로 나타났으나, 3지역 토양오염우려기준을 초과하는 시료는 없었다. 두 측정조사 모두 2011년 이후부터 토양수은의 연평균 농도가 증가하는 것으로 나타나 향후 예의주시해야 할 필요성이 있다. 시료채취 깊이에 따른 토양수은농도 특성을 살펴보면, 뚜렷한 지상 오염원이 특정된 지역의 경우 표토의 수은 농도가 가장 높게 나타난 반면 지하수 오염지역의 경우 심토의 수은농도가 가장 높게 나타났다. 토양수은의 공간적 농도 분포는 매년 유사하게 나타나지 않았으나 경상북도 석포제련소 인근 시료의 경우 꾸준히 높은 값이 나타나 주의가 필요하다. 토양측정망과 토양오염실태조사의 측정값 중 검출한계 이하의 값이 전체 시료의 50%를 초과하는 것으로 나타났으며, 불검출 시료의 빈도수는 지자체별로 크게 다른 것으로 파악되었다. 따라서 검출한계를 낮출 수 있는 동일한 분석방법을 모든 측정기관에 제시하는 한편, 엄격한 정도관리 지침이 필요하다고 판단된다.

주제어 : 수은, 토양측정망, 토양오염실태조사, 장기추세, 공간분포

1. 서론

수은은 가스상으로 존재할 수 있는 유일한 중금속으로, 환경매체로 배출된 이후 지속적으로 침적(deposition)과 휘발(volatilization)을 반복할 수 있어 타 중금속과는 다른 거동 양상을 띤다.¹⁾ 수은은 인체 및 생태 독성이 크며 한번 체내에 축적이 되면 잘 배출되지 않고 뇌와 신장의 영구적 손상, 혈압 및 맥박 증가, 폐 손상 등을 야기하여 신경계통

독성물질로 지정되어 있다.²⁾ 1956년 일본 미나마타 소재 비료공장의 유기수은으로 인한 피해 이후로, 1971년 이라크에서 수은제 농약에 오염된 밀로 수천 명이 수은 중독되고 200여명이 사망한 사건이 있으며, 1975년 캐나다 온타리오 남서부에서 상류 공장의 수은폐액으로 인한 수은 중독사고가 발생하였다. 우리나라에서도 2010년 폐기물처리업체의 은 회수공정 노동자의 수은 중독과 2015년 남영전구 광주공장에서 집단 수은 중독 사고가 발생하였다. 수은

* Corresponding author E-mail: youngji@kangwon.ac.kr Tel: 033-250-8579 Fax: 033-259-5563

의 위해성과 광범위한 오염상황을 인지하여, 유엔 환경계획(United Nations Environment Programme, UNEP)은 2009년 국제수은협약(미나마타협약)을 제정하였고 정부간 협상위원회(Intergovernmental Negotiating Committee, INC)를 거쳐 2013년 10월 협약을 채택하였고 2017년 8월 발효되었다.

우리나라 국민의 혈중 수은 농도는 2005년부터 2010년까지 조금씩 감소하는 추세를 보였고 2011년 이후로는 유사한 농도수준(약 3 ppb)을 보이고 있다.³⁾ 그러나 여전히 미국과 독일에 비해 크게 높은 수준이며 해안가에 거주하는 국민들의 혈중 수은 농도는 증가추세에 있다. 우리나라 국민의 주된 수은 노출경로는 메틸수은이 농축된 물고기의 섭취로 알려져 있다.⁴⁾ 메틸수은은 특히 독성이 높은 수은종으로, 먹이연쇄에 따라 백만 배에서 천만 배까지 농축된다.⁵⁾

토양 내 수은은 주로 +2의 산화자로 존재하며 높은 친화력으로 인해 대부분 휴믹산(humic acid)이나 펄빅산(fulvic acid)과 결합된 상태로 존재한다.⁶⁾ 그로 인해 토양에서의 수은은 이동이 제한되며, 토양 내 유기물의 농도와 토양수 은 농도 사이에는 밀접한 연관성이 있다.⁷⁾ 토양 내 2가 수은은 생물학적 및 무생물학적 환원과정을 거쳐 대기로 휘발되거나 run-off 과정을 통해 호수, 강, 바다 등 수생태계로 유입되기 때문에, 토양 내 수은은 다른 매체의 유입원이 될 수 있다. UNEP에 따르면 전지구적 대기로의 수은 배출량의 약 2/3가 자연배출량 및 재배출량(인위적 배출원에서 배출된 수은이 토양이나 해양 등으로 침적된 후 다시 대기로 배출되는 양)이며, 이 중 토양 및 식생으로부터의 배출량이 약 31%를 차지한다.⁸⁾ 토양수은의 주요 유입원은 물, 공장배출수의 유입, 농약 살포, 수은 온도계 및 전구제조업에서의 방출, 폐기물 매립 및 대기로부터의 침적 등 다양하다. 우리나라는 토양오염우려기준, 토양오염대책기준, 그리고 지하수 수질기준을 설정하여 관리하고 있으며, 각 기준은 1지역(전, 답 등), 2지역(임야 등), 3지역(공장용지 등)으로 구분되어 있다(Table 1).

우리나라는 1997년부터 토양측정망과 토양오염실태조사를 통해 전국의 토양수은 농도를 측정하고 있다. 우리나라에서 수행된 연구를 살펴보면 토양-대기 간 수은의 교환현상에 대한 논문이 일부 존재하며,^{9~12)} 아직까지 우리나라의 토양수은 농도에 대한 장기적 추세 및 공간분포 특성에 대한 광범위한 조사는 이루어지지 않고 있다. 본 논문에서

는 우리나라 토양측정망 및 토양오염실태조사의 소개와 더불어 토양 내 수은 농도의 장기적 추세 및 공간분포를 파악하고, 토지이용도 및 토지특성에 따른 수은 농도를 비교해보았다.

2. 토양수은 측정망 소개

2.1. 토양측정망

국내 토양측정망은 [토양측정망]과 [토양오염실태조사]로 구분된다. 토양측정망은 전국적인 토양오염추세를 파악하여 토양오염 예방 등 토양보전정책 수립의 기초 자료로 활용된다(토양환경보전법 제5조 제1항). 환경부가 운영총괄을 하고, 국립환경과학원이 집중측정지점 조사와 자료검증, 그리고 평가를 실시하고 있다. 조사 및 관리는 각 지역의 유역환경청(한강청, 낙동강청, 금강청, 영산강청, 대구청, 원주청, 세만금청)에서 수행하고 있다. 측정지점의 개수는 매년 다르지만 2014년 이후로는 격년별 조사주기를 가지며 한 해 1,000 지점씩 전체 2,000 지점에서 측정되고 있다. 이중 집중측정지점은 50 지점으로 정밀한 관측을 통해 새로운 토양오염 물질 등의 배경농도 조사와 지속적 오염부하에 따른 토양질 변화과정 파악 등을 위한 기초 자료로 사용하고 있다. 토양 측정망은 토지이용도별 15개(전, 답, 과수원, 목장용지, 임야, 대지(주거), 공장용지, 도로용지, 철도용지, 공원, 체육용지, 유원지, 학교용지, 잡종지, 하천부지)로 구분되고 측정 목적(배경농도지점, 사람활동지역, 오염영향지역, 타매체 연계지점), 주소, 면적에 대한 정보를 제공하고 있다. 조사항목으로는 중금속 8종(Cd, Cu, As, Hg, Pb, Cr(VI), Zn, Ni), 일반항목 13종(PCBs, CN, 유기인화합물, 페놀류, 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, 크실렌, TPH, 불소, TCE, PCE, 벤조(a)피렌-단 토지이용도별 측정항목이 다름)을 측정중이다. 조사기간은 매년 3~4월(농경지), 3~6월(기타지역)에 채취하고 있으며 시료 분석은 3월~12월에 하고 있다. 토양측정지점은 오염부하에 의한 급격한 토양질의 변화가 일어나지 않는 토양 특성을 고려하여 선택된다.

2.2. 토양오염실태조사

토양오염실태조사의 경우 각 지자체별 토양오염우려지역에 대하여 토양오염실태조사 및 오염토양정화를 통해 토양환경을 보전하기 위해 실시하고 있다(토양환경보전법 제2조 제2항). 조사업무는 토양관련전문기관인 토양오염조사기관이나, 시·도 보건환경연구원에서 수행하고 있다. 조사항목으로는 21가지 항목(중금속 8종(Cd, Cu, As, Hg, Pb, V(VI), Zn, Ni), 일반항목 12종(PCB, CN, 유기인화합물, 페놀류, 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, 크실렌, TPH, 불소, TCE, PCE), 토양산도(pH))을 측정 중이며 중금속에 수은이 포함되어 있다. 토양오염실태조사는 지목별 정보, 목적, 면적, 깊이 등에 대한 정보를 제공하고 있다.

Table 1. Soil quality standard for mercury in Korea

Criteria	Region 1	Region 2	Region 3
Standard for soil pollution concern ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	4	10	20
Standard for soil pollution countermeasure ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	12	30	60
Groundwater quality standard (mg L^{-1})	≤ 0.001	≤ 0.001	≤ 0.001

Table 2. Summarized yearly soil Hg concentrations reported in soil monitoring network (unit : $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)

Year	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006
Avg.	0.0559	0.0590	0.0764	0.0404	0.0337	0.0579	0.0257	0.0393	0.0196	0.0324
St.dev.	0.128	0.113	0.498	0.0398	0.0579	0.128	0.0414	0.0813	0.0586	0.120
Min.	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Max.	4.22	2.00	12.1	0.525	0.819	2.43	0.737	0.813	1.502	3.106
Median	0.0320	0.0375	0.0350	0.0298	0.0240	0.0260	0.0140	0.0130	0.0090	0.0140
n > region 1 standard	1	-	5	-	-	-	-	-	-	-
total N	2,912	998	1,475	1,513	1,238	1,238	1,238	1,238	1,500	1,500
Year	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016
Avg.	0.0535	0.0372	0.0416	0.0303	0.0384	0.0410	0.0332	0.0483	0.0787	0.0574
St.dev.	0.254	0.371	0.308	0.0772	0.115	0.0883	0.0734	0.327	0.225	0.097
Min.	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00
Max.	7.49	14.3	11.6	1.23	3.15	2.72	1.73	8.90	3.43	1.49
Median	0.0250	0.0140	0.0190	0.0100	0.0200	0.0300	0.0200	0.0200	0.0400	0.0300
n > region 1 standard	2	1	1	-	-	-	-	1	-	-
N	1,500	1,522	1,521	1,517	1,521	1,521	1,518	1,000	1,000	998

2.3. 측정방법

수은 분석 방법은 토양오염공정시험기준을 준용하고 있다. 현재 제시된 분석방법은 수은-냉증기 원자 흡수 분광 광도법(Cold vapor atomic absorption spectrophotometry)과 수은-열적 분해 아말감 원자 흡수 분광 광도법(Thermal decomposition amalgamation atomic absorption)이 혼용된다. 수은-냉증기 원자 흡수 분광 광도법은 토양 시료 중의 수은을 추출한 뒤 SnCl_2 에 의해 원자 상태로 환원시켜 발생하는 수은 증기를 253.7 nm에서 냉증기 원자 흡수 분광 광도법에 따라 정량하는 방법이다. 발생한 수은 증기(Hg^0)는 Ar 또는 N_2 가스로 운반하여 원자 흡수 분광 광도계 내부로 유입되어 검출된다. 토양오염공정시험기준에 따르면 이 방법의 정량 한계는 $0.05 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 으로 나타나있으며 정밀도는 30%이다. 이 시험기준은 토양의 왕수 추출물에서 수은을 정량하기 위한 방법을 포함한다.

수은-열적 분해 아말감 원자 흡수 분광 광도법은 토양 시료 중의 수은을 직접 열분해하여 금아말감에 포집된 수은 증기를 냉증기 원자 흡수 분광 광도법에 따라 정량하는 방법이다. 열적 분해 아말감 원자 흡수 분광 광도계는 시료도 입부, 건조 및 분해로, 금 아말가레이터(amalgamator), 측광부, 기록계로 구성된다. 토양 시료를 직접 시료 용기에 담고 무게를 잰 후 고온에서 수은을 완전히 산소 열분해하여 원자화시킨 후, 금 아말가메이터에 흡착시키고 다시 아말가메이터를 고온으로 가열하여 수은을 원자화하여 흡광셀에 주입시킨다. 연소 및 운반 기체는 고순도 O_2 이고, 토양 오염공정시험기준에 따르면 이 방법의 정량한계는 0.01

$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 이며 정밀도는 30%이다.

3. 토양수은 농도의 장기 추세

1997년부터 2016년까지 토양측정망에서 측정된 토양 내 수은 농도는 $0.0196 \sim 0.0787 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 범위로 나타났다. 토양측정망의 연도별 분석된 토양 시료는 998개에서 2912개의 범위로 나타났다(Table 2). 토양측정망에서 보고된 수은의 농도에 대한 표준편차가 매년 매우 높게 나타났고 뚜렷한 연도별 경향성을 찾기는 어려웠다(Fig. 1). 토양측정망의 경우 2014년부터는 격년으로 약 1000지점씩 총 2000지점을 측정하고 있기 때문에 2014년 이후로 연이은 두 해에 대한 토양수은 농도를 비교하기는 어렵다. 1997년부터 2013년까지의 농도에 대한 ANOVA 분석 결과 1999년의 수은 농도 평균이 2007년과 2008년을 제외한 다른 연도에 비해 유의하게 높은 값을 나타냈다($p\text{-value} < 0.05$, Tukey HSD). 1999년은 수은농도의 평균 및 표준편차, 그리고 최대값이 가장 높게 나타난 해이다(Table 2). 1999년의 측정값 중 가장 높게 나타난 지점은 하남공단의 공장용지로서 $12.1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 로 나타났다. 그러나 동일한 지점에서 1998년과 2000년에 측정된 수은 농도는 각각 $0.163 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 과 $0.140 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 으로 나타나 각 해의 연평균 농도에 비해서는 높지만 1999년의 농도에 비해서는 크게 낮게 나타났다. 1999년 측정지점 중 두 번째로 높게 나타난 지점은 순천공단의 공장용지로서 $8.75 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 로 나타났으며, 이 지점 역시 1998년과 2000년에는 각각 $0.114 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 및 $0.0950 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 로 나타나 1999년의 측정값과 큰 차이를 보였다.

Fig. 1. Box plots for the annual average of soil Hg concentration reported in (a) soil monitoring network and (b) soil pollution investigation. The blue line indicates an arithmetic mean.

Fig. 2. Five-year moving average of soil Hg concentrations reported in soil monitoring network and soil pollution investigation.

토양측정망 중 현재 1지역 토양오염우려기준인 $4 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 을 초과하는 지점의 개수는 1997년의 1개 지점을 시작으로 매년 0개 지점에서 5개 지점까지 분포하였다. 1999년의 경우 5개 지점의 수은농도가 $4 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 을 초과하였는데 모두 영산강청과 낙동강청의 공장용지로 나타났다. 5개 공장용지 중, 3지역 토양오염우려기준인 $20 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (Table 1)을 초과하는 지역은 존재하지 않았다. 토양오염우려기준은 몇 차례 개정되었는데, 2009년에 (가)지역, (나)지역에서 1, 2, 3지역으로 변경되었으며 현재 1지역 기준과 개정 전 (가)지역의 기준은 동일하다. 또한, 2002년 이전에는 (가)지역과 (나)지역의 기준이 각각 $10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 과 $40 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 이라

Table 3. Summarized yearly soil Hg concentrations reported in soil pollution investigation (unit : $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)

Year	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006
Avg.	0.0453	0.0346	0.0301	0.0488	0.0829	0.0560	0.0820	0.0870	0.0408	0.0608
St.dev.	0.131	0.131	0.0620	0.0928	0.326	0.146	0.194	0.324	0.214	0.264
Min.	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Max.	4.22	4.56	1.25	2.44	11.6	3.22	2.40	10.7	9.64	7.72
Median	0.0240	0.0180	0.0160	0.0230	0.0230	0.0230	0.0200	0.0200	0.0150	0.0170
n > region 1 standard	1	1	-	-	2	-	-	2	3	-
N	1,645	1,995	2,803	2,896	2,888	2,105	1,953	2,237	2,488	2,608
Year	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016
Avg.	0.0590	0.0575	0.0406	0.0410	0.0650	0.0909	0.0722	0.0727	0.0574	0.0743
St.dev.	0.216	0.214	0.124	0.175	0.255	0.705	0.410	0.285	0.228	0.402
Min.	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Max.	3.56	3.93	3.37	5.46	9.13	27.5	13.1	9.02	6.34	10.1
Median	0.0170	0.0180	0.0170	0.0100	0.0200	0.0200	0.0200	0.0200	0.0200	0.0200
n > region 1 standard	-	-	-	2	2	6	3	4	2	7
N	2,846	2,844	2,724	3,198	2,845	3,002	3,345	3,447	2,431	3,395

Fig. 3. Spatial distribution variation of soil Hg concentration from 2010 to 2017 reported in soil monitoring network.

는 것을 밝혀준다.

토양측정망에서 측정한 수은 농도를 이동평균(기준년도 (A)에 대하여 이전 5년간의 농도 평균: $(A_n + A_{n-1} + A_{n-2} + A_{n-3} + A_{n-4})/5$)을 사용하여 장기 추세를 살펴보았다. 2005년까지는 평균 농도가 낮아지는 경향을 보였으며, 2011년부터 2016년까지는 농도가 점차 높아지는 경향을 보였는데, 특히 2012년 이후부터 농도가 유의하게 상승하는 것으로 나타났다(Fig. 2).

토양오염실태조사에서 측정된 토양 내 수은 농도는 $0.0301 \sim 0.0909 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 범위로 토양측정망에서 나타난 농도 범위보다 다소 높게 나타났다(Table 3). 연도별 분석된 토양 시료의 개수는 1,645개에서 3,447개까지 나타났으며 전반적으로 점차 분석 지점 수가 증가하였다(Table 3). 토양 오염실태조사에서 보고된 수은의 농도는 매년 표준편차가 매우 높게 나타나 역시 뚜렷한 연도별 경향성을 찾기 어려웠다(Fig. 1). ANOVA 검증을 이용해 평균농도의 차이를 분석한 결과, 2001년, 2003년, 2004년 및 2012년의 토양수은 농도는 다른 해에 비해 유의하게 높은 것으로 나타났다($p\text{-value} < 0.05$, Tukey HSD). 평균농도가 가장 높은 해는 2012년으로서 $0.09 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 로서, 최대값과 표준편차 역시 가장 높게 나타났다(Table 3). 2012년에 수은농도가 가장 높게 나타난 지점은 서울 종로구의 폐기물 적치·매립·소각 지역으로서 $27.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 로 측정되었다. 동일한 지점에서의 2011년과 2013년의 수은 농도는 각각 $9.13 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 및 $3.09 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 로서, 2012년에 비해서는 낮지만 여전히 높은 농도를 나타내었다. 토양오염실태조사의 경우 1지역 또는 생활용수의 토양오염우려기준을 초과하는 지점의 개수는

토양측정망과 비교하여 다소 높았으며 2016년의 경우 7지 점이 초과하는 것으로 나타났다. 2016년 토양우려기준을 초과하는 7지점 중 2지점은 철도용지이며 3지점은 공장용지, 그리고 나머지 2지점은 광산인근 지역과 폐기물 처리 지역이다. 이중, 3지역 토양오염우려기준인 $20 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 을 초과하는 지역은 없었으며 광산지역 한 지점만이 2지역 토양오염우려기준인 $10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (Table 1)을 초과하는 것으로 나타났다.

토양오염실태조사에서 보고된 수은 농도를 5년 이동평균을 사용하여 장기추세를 살펴본 결과, 1997년부터 2011년까지 증감을 반복하다가 2011년부터 2016년까지는 증가추세를 나타내었다(Fig. 2). 토양측정망과 토양오염실태조사 결과의 5년 이동평균 추세는 동일하게 나타나지 않았으나, 두 조사 결과 모두 2011년 이후부터는 증가하는 것으로 나타났다(Fig. 2). 이는, 최근 우리나라의 토양수은 농도가 전반적으로 다소 증가한다는 것을 나타내며 향후 토양수은 농도를 주시해야 할 필요성이 있다.

한 해 당 1,000지점 이상을 조사하는 전국적 측정조사 결과인 토양측정망과 토양오염실태조사의 농도 사이에 상관성이 있는지 조사하였다. 두 측정 조사의 연평균 농도 사이에는 유의한 상관성이 나타나지 않았으나, 중앙값 농도 사이에는 유의수준 0.1에서 상관성이 나타났다(Spearman rho = 0.403, $p\text{-value} = 0.078$). 토양측정망은 전국적인 토양오염추세를 파악하는 측정망인 반면 토양오염실태조사는 토양오염우려지역에 대한 측정조사로써, 이 두 측정조사결과를 병행해서 사용한다면 우리나라의 전국적 토양수은 농도의 세밀한 분포를 제시할 수 있을 것으로 판단된다.

Fig. 4. Soil Hg concentration classified by soil characteristics in soil monitoring network. The error bar indicates one standard deviation.

4. 토양수는 농도의 공간적 분포

토양측정망의 경우 2010년 이후부터 측정지점의 위경도 자료를 제공하였고(현재 제공되는 자료에는 위경도가 존재하지 않음) 2014년 이후로는 격년으로 약 1,000지점씩 총 2,000지점을 측정하고 있다. 본 연구에서는 2010년부터 2017년까지 수은의 공간분포를 파악하여 공간적 분포뿐만 아니라 공간분포의 연도별 변화도 살펴보았다. 관측자료가 없는 공간에 대해서는 ArcMap 10.4 버전의 Ordinary Kriging의 exponential semivariogram 모형을 사용하였고 측정값이 0으로 나타나는 지점이 많아 이를 제외하고 공간분포지도를 작성하였다(Fig. 3). 전국적으로 $0.00 \sim 3.00 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 의 균일한 농도 분포를 보였으며 고농도가 나타나는 지점은 연도별로 일정하게 나타나지 않았다. 2010년의 경우 충청북도와 강원도 남부 지역에서 고농도가 나타났으며 2011년과 2012년의 경우에는 강원도 지역과 전라남도에서 전반적으로 고농도가 나타났다. 2013년에는 전반적으로 고농도가 나타난 지점이 많지 않았으나 경상북도가 다른 지역보다 고농도가 관측되는 빈도가 높았다. 2014년 및 2015년에 측정된 농도는 여러 지점에서 높은 값을 보였으며, 특히 강원도 춘천의 산림지역, 경상북도 성주군의 주거지역, 충청북도 보은군의 하천 인근의 밭지역, 대구 달성리의 임야지역 내 펜션, 경상남도 양산시의 도로 인근 지역, 부산 동래구의 공원 지역 등에서 고농도를 나타냈다(Fig. 3). 고농도가 나타난 지점은 토양이용도별로 특별한 특징을 보이지 않았다. 전반적으로 특정 연도에서 고농도가 나타난 지점이 다른 연도에서도 지속적으로 높은 값이 나타나지 않았으나, 경상북도 석포 제련소 인근 시료의 경우 2010년부터 2017년까지 지속적으로 높은 값이 나타났으며 특히 2014년 및 2015년에 가장 높게 나타났다. 2010년부터 2017년까지 연도별 수은농도의 공간분포가 일관성 있게 나타나지 않았으나, 대부분의 경우 강원도에서 고농도가 빈번하게 나타난 반면 서울과 수도권, 그리고 전라북도에서 일반적으로 저

Fig. 5. Soil Hg concentration classified by land use reported in soil monitoring network (upper panel) and soil pollution investigation (lower panel). The error bar indicates one standard deviation.

농도가 나타났다. 2014년~2017년의 최근 자료에 국한했을 때, 토양수은농도가 $0.8 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 이상의 고농도가 나타난 지점은 경상남도 6지점, 경상북도 2지점, 충청북도 2지점, 강원도 1지점, 경기도 1지점, 대구 1지점, 부산 1지점, 전라북도 1지점으로 총 15개 지점으로 나타났다.

토양오염실태조사의 경우 지점명칭, 목적, 지목, 면적, 시료 깊이가 명시되어있지만 정확한 주소나 위경도 자료가 기입되어 있지 않아 공간적 분포를 파악하기는 불가능하였다.

5. 토양 특성 및 토지 이용도에 따른 수은 농도 특성

가장 최근 자료인 2016년의 토양측정망 자료에 근거하여, 토양 특성에 따른 농도 차이를 살펴보았다. 토양측정망의 경우 측정 목적별로 분류가 되어있으며, 오염영향지역, 하천 주변 토양지점, 배경농도지점, 사람활동지역, 지하수 연계지점 등 토양 특성별로 분류되어 있다. 토양 특성에 따른 평균 수은 농도를 조사하면, 오염영향지역인 철도 지역에서 가장 높은 평균 농도($0.106 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)와 중앙값($0.070 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)을 나타냈고, 도로 지역에서 그 다음 높은 농도($0.0694 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)를 나타냈다(Fig. 4). 반면 지하수와 하천으

Fig. 6. Distribution of Hg concentrations by depth for each land use type.

로의 연계지점에서는 상대적으로 낮은 농도가 나타났으며 산업단지 지역에서도 낮은 평균 농도를 보였다. 최대값의 경우 도로 지역에서 가장 높은 값(max = 1.49 mg·kg⁻¹)을 나타냈다. 그러나 유의수준 0.05에서 토양 특성에 따른 수은농도차이는 유의하게 나타나지 않았다(ANOVA 검증).

토양측정망과 토양오염실태조사의 경우 토지 이용도에 대한 정보를 제공하고 있다. 토지이용도는 공원(park), 공장(factory), 과수원(orchard), 답(rice paddy), 대지(bare land), 도로(road), 목장(pasture), 유원지(amusement park), 임야(forest), 잡종지(hybrid), 전(farm field), 종교 부지(religious facility), 철도(railroad), 체육부지(athletic place), 하천(river site), 학교(school)로 구분된다. 2016년 토양측정망과 토양오염실태조사의 각 토지이용도별 수은농도를 비교해보았다. 두 자료 모두 0이나 *n.d.* (not detectable)의 값은 제외하고 계산하였다. 토지 이용도별 수은 농도는 토양측정망과 토양오염실태조사 결과가 다르게 나타났다. 토양측정망의 경우 공원에서 가장 높은 평균 토양수은 농도 값(0.0936 ± 0.159 mg·kg⁻¹)을 보였으며 과수원, 철도, 밭 순서로 고농도 수은을 나타냈다(Fig. 5). 그러나 ANOVA 분석 결과 평균 차이에 대한 유의성을 나타내지 않았다(*p*-value = 0.563). 반면, 토양오염실태조사의 경우 집단 간 평균의 차이가 유의하게 나타났으며(*p*-value = 0.002). 철도용지의 수은 농도가 대부분의 다른 토지에 비해 유의수준 0.05에서 통계적으로 높게 나타났다(단, 과수원, 목장용지, 종교용지, 체육용지, 하천을 제외: Tukey HSD test). 철도용지는 0.460 ± 1.52 mg·kg⁻¹의 농도를 나타냈으며, 다른 지역보다 높은 평균농도와 표준편차를 보였다. 그 다음으로는, 공장부지, 밭,

목장지대의 순서로 고농도가 나타났다. 철도용지 중에서는 부산 차량사업소 폐수처리장(4.93 mg·kg⁻¹)과 한국택시협동조합(9.93 mg·kg⁻¹)이 특히 높게 나타났다. 토양오염실태조사에서 지목이 철도용지로 지정되어 있는 지점은 구체적으로 차량 사업소, 차량 기지, 차량사업소 폐기물보관소, 차량사업소 폐수처리장, 자동차정비공업사, 철도역 등이 포함되며, 각 지점별 유의성 있는 농도 차이는 존재하지 않았다. 우리나라의 철도는 전기기관차뿐만 아니라 디젤기관차도 이용되고 있으므로 디젤 연료가 높은 수은함유량을 나타낼 가능성이 있다. Barringer et al.¹³⁾는 철도의 경우 높은 수은함유량을 가진 연료의 연소로 인한 오염이 존재한다고 제시하였다. 또한 철도용지에 포함되는 일부 차량사업소 폐수처리장이나 폐기물보관소 역시 높은 수은 함량을 지닌 폐수와 폐기물로 인해 토양수은 농도가 높게 나타났을 것으로 판단된다. 뿐만 아니라 많은 차량기지가 철도 폐침목 사용지역으로서 폐침목 내 수은으로 인한 오염도 가능한 이유로 제시할 수 있다. 토양측정망과 토양오염실태조사 모두에서 높은 값의 토양수은농도를 나타낸 토지는 밭(farm field)으로, 관개나 비료 및 농약이용으로 인한 수은 유입을 고려해볼 필요가 있다.

6. 토양 깊이별 수은농도 특성

토양오염실태조사는 2010년부터 토양수은농도 시료채취 지점의 깊이를 같이 제공하고 있다. 일부 지점의 경우 표토, 중간토, 심층토로 구분되어 있으나 대부분의 경우 시료채취지점의 깊이가 나타나있다. 전체 시료에 대해 깊이별

Fig. 7. Measurement points at which the Hg concentration larger than 0 is reported (left panel) and at which the Hg concentration is indicated as *n.d.* (right panel).

토양수은농도를 조사해보면 1~2 m 지점이 가장 고농도를 보이며($0.259 \pm 0.789 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), 2~3 m ($0.123 \pm 0.333 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), 3~5 m ($0.0420 \pm 0.0880 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), 0~1 m ($0.0250 \pm 0.0570 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)의 순서로 농도가 낮아졌다. ANOVA 검증 결과 1~2 m 깊이의 수은 농도가 0~1 m와 3~5 m의 수은 농도에 비해 유의수준 0.05에서 높은 것으로 나타났다(사후분석: Tukey HSD). 반면 표토, 중간토, 심층토로 구분된 지점의 경우에는 표토층의 수은농도가 $0.266 \pm 1.19 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 로 중간토($0.07696 \pm 0.0928 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) 및 심층토($0.0594 \pm 0.04381 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)에 비해 뚜렷하게 높은 평균농도를 보였으나 통계적 유의성은 없는 것으로 나타났다(ANOVA test, $p\text{-value} = 0.387$).

토양오염실태조사의 모든 지점에서 깊이별로 시료를 채취하는 것이 아니고 상당히 많은 지점에서는 한 깊이에서만 시료를 채취하기 때문에, 깊이별로 시료를 채취한 지점에 대해서만 토양 깊이별 수은농도 특성을 파악할 필요가 있다. 본 연구에서는 시료채취의 목적에 따라 구분한 뒤 토양 깊이별 수은 농도 특성을 조사하였다. 산업단지 및 공장 지역과 토양오염정화지역 등 뚜렷한 오염원이 특정된 지점의 경우에는 0~1 m의 수은 농도가 가장 높게 나타났다(Fig. 6). 이는, 산업단지 및 공장지역에서 배출되는 수은이 토양표면에 침적되어 영향을 받은 것으로 판단된다. 반면 지하수 오염지역*의 경우 3~5 m의 수은 농도가 가장 높게 나타났고 표층의 수은 농도(0~1 m)는 낮게 나타나, 지상오

염원이 지하수 오염의 원인이 아닌 것으로 판단할 수 있다. 교통 관련 시설지역은 깊이별 수은 농도차이가 뚜렷하게 나타나지 않았으며 철도관련 시설 지역은 1~3 m에서 채취한 시료의 농도가 크게 높았다(Fig. 6). 폐기물 처리 및 재활용 관리 지역은 많은 지점에서 표토, 중간토, 심토로 시료채취지점의 깊이가 표시되었으며, 수은의 농도는 표토가 가장 높게 나타났다.

7. 한계점 및 개선방안

토양수은 농도는 분석을 담당하고 있는 기관에 따라 값의 차이가 크게 나타난 것으로 판단된다. Fig. 7은 2015년과 2016년에 측정된 토양측정망 결과 중 수은 농도값이 제시된 지점과 *n.d.* (또는 불검출)로 표시된 지점을 나타낸 지도이다. 전체 시료 중 불검출로 표시된 시료의 개수는 50%를 초과하였다. 수도권과 경상남도의 경우 수은 농도가 0 이상으로 측정된 지점의 개수보다 검출한계 이하 값(*n.d.*)이 나온 지점이 다수 존재한다. 검출한계 이하 값이 집중적으로 분포되어 있는 서울과 경기도, 그리고 경상남도의 수은 농도가 실제 값을 반영한다고 보기 어려울 정도로 지역적 편중현상이 심하다(Fig. 7). 2015년과 2016년의 토양측정망 결과에서 불검출이 가장 많이 보고된 지자체는 서울(98%), 경기도(95%), 인천(94%), 세종(93%), 울산(92%), 경상남도(90%)이며, 대전(80%), 부산(75%), 충청북도(58%), 강원도(54%), 충청남도(42%)도 높은 불검출 비율을 보였다. 반면 경상북도(3%), 광주(13%), 전라남도(21%), 전라북

* 지하수수질검사항과 TPH, BTXE, 중금속 등 토양오염물질 기준초과지역(토양오염실태조사 지점).

도(23%), 그리고 대구와 제주도(각각 0%)는 낮은 불검출 비율을 보였다. 토양측정망의 측정은 각 지역의 유역환경청(한강청, 낙동강청, 금강청, 영산강청, 대구청, 원주청, 새만금청)에서 담당하고 있으며, 지역별 검출한계 이하의 농도가 보고되는 빈도수는 담당 환경청마다 크게 다른 것으로 보여진다. 토양오염공정시험법에서는 분석방법 2가지를 제시하고 있는데, 각 방법에 따라 검출한계가 차이가 나타나는 것으로 알려져 있다(냉증기 원자 흡수 분광 광도법, $0.05 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 수은-열적 분해 아말감 원자 흡수 분광 광도법, $0.01 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$). 각 측정기관에 측정방법을 문의한 결과, 한강청과 낙동강청은 냉증기 원자 흡수 분광 광도법을 사용하며, 금강청을 비롯한 나머지 기관에서는 수은 열적 분해 아말감 원자 흡수 분광 광도법을 사용하는 것으로 조사되었다. 이 조사결과만으로 수은측정법에 따라 불검출의 빈도수가 결정되는지 판단하기는 어려우나, 냉증기 원자 흡수 분광 광도법을 사용하는 한강청과 낙동강청의 경우 불검출이 많이 보고되는 것으로 판단된다. 또한 동일한 분석방법을 사용한다고 하더라도 정확한 정도관리 기준이 주어지지 않으면 일관성있는 결과값을 나타내기 어렵다. 따라서 토양 내 수은 분석의 정도관리를 엄격하게 할 필요가 있으며 일부 시료에 대해서는 교차분석을 시행할 필요가 있다. 측정결과에 대한 정도 관리를 제시하거나 측정방법을 통일해야 할 것으로 판단된다.

토양측정망 및 토양오염실태조사의 시료 채취 지점은 측정 목적별, 토지이용도별 분류되어 선정되었지만, 고농도 수은이 예상되는 지정폐기물 매립지는 일부만 포함되어 있다. 우리나라 일부 지정폐기물 매립지에서 측정된 수은의 농도는 토양을 포함한 다중 환경매체에서 매우 높은 농도를 나타내었다.¹²⁾ 고농도 수은 농도 지역 관리를 위해 토양 오염실태조사에서 모든 지정폐기물 매립지가 포함되어 매년 측정값을 보고하고 관리 방향을 수립하는 것이 바람직하다고 판단된다.

8. 결론

본 연구에서는 우리나라의 토양측정망 및 토양오염실태조사를 통해 보고되는 토양수은 농도의 장기적 추세, 공간적 분포, 토양 특성 및 토지 이용도에 따른 분포 및 깊이별 분포를 파악하였다. 토양측정망은 현재 격년별로 1,000 지점씩 전체 약 2,000 지점에서 수은 농도를 측정·보고하고 있으며 토양오염실태조사는 매년 약 2,000~3,500 지점에서 측정된 수은 농도를 보고하고 있다. 1997년부터 2016년까지 측정된 토양측정망의 수은 연평균 농도는 $0.02 \sim 0.08 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 의 범위로 나타났으며, 뚜렷한 연도별 경향성을 찾기는 어려웠으나 1999년의 경우 다른 해에 비해 유의하게 높은 농도값을 보였다. 반면 토양오염실태조사에서 보고되는 수은 연평균 농도는 $0.03 \sim 0.09 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 의 범위로 대부분의 연도에서 토양오염실태조사의 평균값이 토양측정망에 비해 높게 나타났다. 5년 이동평균으로 두 측정조사 결

과의 장기추세를 살펴보았을 때 동일한 경향성을 나타내지 않았으나, 2011년 이후부터는 두 측정조사의 수은농도 결과가 전반적으로 증가하는 것으로 나타나, 향후 토양수은 농도를 주시해야 할 필요성이 있다고 판단된다. 단, 우리나라는 2010년을 기준으로 전함량 전처리 방법을 도입하여 수은 분석법의 변화(디티존법 삭제 및 아말감법 추가)가 존재하였기 때문에, 이로 인해 토양수은 농도가 상승하였을 가능성이 있다고 판단되며 이로 인한 영향이 결과에 반영되었을 수 있다는 것을 밝히는 바이다.

토양 특성 및 토지 이용도로 분류했을 때, 토양측정망의 경우 공원에서 가장 높은 농도를 보였고 과수원, 철도, 밭 순서로 고농도가 나타났으나, 토양오염실태조사에서는 철도관련 시설 및 철도 폐침묵 사용지역에서 뚜렷하게 높은 농도가 관측되었다. 토양측정망은 전국적인 토양오염추세를 파악하기 위한 측정조사인 반면 토양오염실태조사는 토양오염위험지역에 대한 측정조사이기 때문에, 두 측정조사의 결과가 다르게 나타났다고 판단된다. 토양의 깊이별 수은농도 특성은 토지 이용도에 따라 다르게 나타났는데, 산업단지 및 공장지역, 토양오염정화지역, 폐기물 처리 및 재활용 관리 지역 등 뚜렷한 지상 오염원이 존재하는 지점에서는 표토의 수은농도가 가장 높게 나타났다. 반면 지하수 오염지역의 경우 심토의 수은농도가 표토보다 더 높게 나타났다.

2010년부터 2017년까지의 토양수은 농도의 공간적 분포는 일관성 있게 나타나지 않았으나 경상북도 석포제련소 인근 시료의 경우 꾸준히 높은 값이 나타나 위해위험지역으로 판단된다. 연도별 토양수은농도의 공간적 분포가 일관성 있게 나타나지 않은 가능한 이유 중 하나는 측정기관별 분석방법이 동일하지 않고 일관성 있는 정도관리를 유지하지 않기 때문이다. 검출한계 이하 값이 전체 시료의 50% 이상을 차지하고 있으며 지역별 검출한계 이하의 농도가 보고되는 빈도수는 담당 환경청마다 크게 다른 것으로 파악되었다. 따라서 검출한계를 낮출 수 있는 분석방법의 도입 및 엄격한 정도관리의 지침이 필요하다고 판단된다.

Acknowledgement

이 논문은 2017년도 강원대학교 대학회계 학술연구조성비(관리번호-520170224)와 한국연구재단(Grant No. 2015R1A2A203008301), 그리고 국립환경과학원의 사업(NIER-SP2018-142) 지원을 받아 수행되었으며, 이에 감사를 표합니다.

KSEE

References

- Han, Y. J., Holsen, T. M., Lai, S., Hopke, P. K., Yi, S., Liu, W., Pagano, J., Falanga, L., Milligan, M. and Andolina, C., "Atmospheric gaseous mercury concentrations in new york state: Relationships with meteorological data and other

- pollutants,” *Atmos. Environ.*, **38**(37), 6431~6446(2004).
2. US EPA, Persistent Bioaccumulative Toxic (PBT) chemicals; Final Rule, **64**, Fed. Regist., pp. 58666-58753(1999).
3. Ministry of Health and Welfare, Korea Health Statistics 2016: Korea National Health and Nutrition Examination Survey (KNHANES VII-2), Centers for Disease Control and Prevention in the Ministry of Health and Welfare, (2017).
4. Kim, C. W., Kim, Y. W., Chae, C. H., Son, J. S., Park, S. H., Koh, J. C. and Kim, D. S., “The effects of the frequency of fish consumption on the blood mercury levels in Koreans,” *Korean J. Occup. Environ. Med.*, **22**(2), 114~121 (2010).
5. Meili, M., “The coupling of mercury and organic matter in the biogeochemical cycle—towards a mechanistic model for the boreal forest zone,” *Water Air Soil Pollut.*, **56**(1), 333~347(1991).
6. Schwesig, D., Ilgen, G. and Matzner, E., “Mercury and methylmercury in upland and wetland acid forest soils of a watershed in NE-bavaria, germany,” *Water Air Soil Pollut.*, **113**(1-4), 141~54(1999).
7. US EPA, Mercury study report to congress, Publication EPA-452/R-97-003, (1997).
8. UNEP, Global mercury assessment : sources, emissions, releases and environmental transport, UNEP Chemicals Branch, Geneva, Switzerland, (2013).
9. Kim, K. H. and Kim, M. Y., “The exchange of gaseous mercury across soil - air interface in a residential area of Seoul, Korea,” *Atmos. Environ.*, **33**(19), 3153~3165(1999).
10. Kim, K., Kim, M. and Lee, G., “The soil - air exchange characteristics of total gaseous mercury from a large-scale municipal landfill area,” *Atmos. Environ.*, **35**(20), 3475~3493 (2001).
11. Park, S. Y., Holsen T. M., Kim, P. R. and Han, Y. J., “Laboratory investigation of factors affecting mercury emissions from soils,” *Environ. Earth Sci.*, **72**(7), 2711~2721(2014).
12. Han, Y. J., Kim, P. R., Lee, G. S., Lee, J. I., Noh, S., Yu, S. M., Park, K. S., Seok, K. S., Kim, H. and Kim, Y. H., “Mercury concentrations in environmental media at a hazardous solid waste landfill site and mercury emissions from the site,” *Environ. Earth Sci.*, **76**(10), 361~375(2017).
13. Barringer, J. L., Szabo, Z. and Reilly, P. A., Mercury in waters, soils, and sediments of the New Jersey Coastal Plain: A comparison of regional distribution and mobility with the mercury contaminants at the William J. Hughes Technical Center, Atlantic County, New Jersey, Scientific Investigations Rerpot 2012-5115, US Geological Survey(2012).